

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 09 066 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 09 J 133/10
C 09 J 7/02

21 Aktenzeichen: 101 09 066.8
22 Anmeldetag: 24. 2. 2001
43 Offenlegungstag: 12. 9. 2002

DE 101 09 066 A 1

71 Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

72 Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE; Thiede, Heiko,
23556 Lübeck, DE; Storbeck, Reinhard, Dr., 22457
Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Ausgasungsarme Acrylathaftklebmassen

57 Haftklebmasse aus Polymeren bzw. Copolymeren,
welche zumindest überwiegend auf (Meth-)Acrylsäure
und/oder deren Derivaten basieren, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Haftklebmasse einen Ausgasungswert
von nicht mehr als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von we-
niger als 10 µg/g, besitzt, wenn man die Haftklebmasse
nach der tesa-Methode vermißt.

DE 101 09 066 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer ausgasungsarmen Acrylathafklebemasse, eine derartige Haftklebemasse sowie ein Klebeband mit einer solchen Haftklebemasse.

[0002] In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung. Allgemein fördern Umweltauflagen und steigende Kosten diesen Entwicklungsprozeß. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend Acrylat-Polymere aus der Schmelze als Polymer-schicht auf Trägermaterialien aufgetragen. Weiterhin werden für spezielle Anwendungen Haftklebebänder mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Dies kann nur durch Hotmeltverfahren gewährleistet werden, da konventionelle Beschichtungen aus der Lösung immer noch geringe Anteile an Restlösemittel enthalten.

[0003] Im Vorlauf des Hotmeltverfahrens findet für gewöhnlich eine Lösungsmittelpolymerisation statt, welcher ein Aufkonzentrationsprozeß folgt, bei dem das Lösemittel entfernt wird. Hierfür sind verschiedene technische Verfahren bekannt.

[0004] Durch die Umstellung auf Hotmelt-Verfahren werden besondere Erfordernisse in Hinblick auf einen nachfolgenden Vernetzungsprozeß notwendig. So können z. B. thermische Vernetzungsverfahren mit Metallchelaten oder multifunktionellen Isocyanaten, die sehr populär bei den Lösungsmittelsystemen sind, nicht mehr angewendet werden. Daher forciert man zur Zeit die Vernetzung von Polyacrylathafklebmassen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV) oder mit Elektronenstrahlen (ES), letztere ist die sogenannte Elektronenstrahlhärtung (ESH).

[0005] Zur Herstellung von Acrylathafklebebändern mit einem geringen Ausgasungsverhalten ist die UV-Vernetzung vorzuziehen. Die ES-Vernetzung ist ein statistischer Prozeß, der neben der eigentlichen Vernetzung der Polymerketten auch noch Fragmente erzeugt, die im Haftklebeband verbleiben und dann unter Temperaturbelastung nach der Verklebung wieder ausgasen können.

[0006] Allgemein ist die UV-Vernetzung ein apparativ wenig aufwendiges Verfahren, das nur eine einfache Beschichtungsanlage mit einigen Hg-Niederdrucklampen benötigt. Die UV-Vernetzung funktioniert sehr gut für Polyacrylatmassen mit Schichtdicken bis zu 100 g/m². Die ESH-Technologie ist dagegen bedeutend aufwendiger.

[0007] Für industrielle Anwendungen, insbesondere im Elektronikbereich, werden temperaturstabile, scherfeste und sehr ausgasungsarme Acrylathafklebebänder benötigt. Lösungsmittel- sowie Restmonomerreste können während der Applikation bei höheren Temperaturen ausdampfen und somit zu einer Lösungsmittelhaltigen Atmosphäre führen. Dadurch können verschieden Probleme verursacht werden. Zum einen besitzen einige Monomere eine gute Leitfähigkeit, so daß die Gefahr von Kurzschlüssen steigt. Zum anderen können durch die Lösemittel bzw. monomere Plastikteile sowie Isolatoren zerstört werden. Daher versucht man hier sehr hochreine Acrylathafklebebänder einzusetzen, die eine äußerst geringe Tendenz zur Ausgasung besitzen.

[0008] Im Patent US 5,681,654 wurde bereits eine Haftklebemasse mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten beschrieben. Diese Haftklebemasse wurde aber speziell für Anwendungen im Automobilbau entworfen, wo größere Ausgasungsmengen toleriert werden. Zudem werden in diesem Patent keine Acrylathafklebe-, sondern Kautschukklebmassen beschrieben. Diese Elastomere weisen einige prinzipielle Nachteile gegenüber Polyacrylaten auf, wie

z. B. die geringere Wärmescherfestigkeit und die Tendenz zur Alterung über die Oxidation der enthaltenden Doppelbindungen. Da im Elektronikbereich häufig Ozon (z. B. bei Kopierern) entstehen kann, sind gerade die Kautschukklebmassen für einen solchen Einsatz vollkommen ungeeignet.

[0009] Im Patent US 5,761,184 sind vibrations-dämpfende Materialien beschrieben, die ebenfalls eine geringe Tendenz zur Ausgasung besitzen. Die Grenze der tolerierbaren Ausgasung wurde aber nicht näher definiert. Ferner wurde zur Anwendung des dämpfenden Materials ein doppelseitiges Acrylathafklebeband eingesetzt. Auch hier wurde das Haftklebeband nicht näher charakterisiert und das Ausgasungsverhalten des Verbundes untersucht.

[0010] Die DE 198 07 752 A1 führt ein foggingfreies Klebeband ein, wobei als Fogging die Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an den Glasscheiben bezeichnet wird. Dieses Selbstklebeband umfaßt einen foggingfreien Träger, auf dem zumindest einseitig eine foggingfreie, druckempfindliche Klebemasse aufgetragen ist. Als Klebemasse wird dabei bevorzugt eine solche auf Acrylat-Hotmelt-Basis eingesetzt. Für den Restlösemittelgehalt wird eine bevorzugte Grenze von maximal 1 Gew.-% angegeben.

[0011] Zusätzlich zu der oben erwähnten Entfernung des Lösungsmittels aus dem Polymerisationsprozeß ist es für spezifische Anwendung der produzierten Polyacrylatmasse daher erforderlich, eine Nachreinigung durchzuführen, bei dem neben noch vorhandenen Lösungsmittelresten auch Restmonomerreste entfernt werden. Dieser Nachreinigungsprozeß kann in Verbindung mit dem eigentlichen Aufkonzentrationsverfahren durchgeführt werden.

[0012] Einen Vorschlag für eine Nachreinigung gibt die DE 43 40 136 A1. In dieser Schrift wird ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum stattfindet, wobei gegen Ende der Destillation Schleppmittel wie Wasserdampf, Stickstoff, Argon, CO₂ bei Temperaturen von über 100°C zugeführt werden. Für dieses Verfahren ist es allerdings notwendig, das System umzupumpen, um eine Optimierung der Polymerdurchmischung zu erzielen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist es, daß durch diesen Umpumpprozeß Grenzen hinsichtlich der Viskosität der aufzukonzentrierenden Lösung gegeben sind, so daß keine höherviskosen Endprodukte hergestellt werden können.

[0013] Von der BASF wurde ein relativ niedermolekulares Acrylathotmelt entwickelt, welches einen UV-Vernetzungsmechanismus besitzt [US 5,073,611]. Der copolymerisierte Benzophenonphotoinitiator ist ein Typ II Photoinitiator, der keine Fragmente während der UV-Bestrahlung und somit der Vernetzung freisetzt. Diese Haftklebmassen besitzen eine geringe Tendenz zur Ausgasung. Dennoch ist – bedingt durch das Aufkonzentrationsverfahren – der Restmonomeranteil noch zu hoch und liegt oberhalb einer bevorzugten Grenze von 10 µg/g Klebemasse.

[0014] Die DE 43 13 008 A1 und die EP 621 326 B1 beschreiben die Nutzung eines Extruders zum Aufkonzentrieren einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis. Dabei wird ein Extruder zum Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer solchen Selbstklebemasse mit einem K-Wert von mindestens 60 zu einem als Hotmelt für ein Pflaster oder für ein technisches Klebeband verarbeitbaren System verwendet. Ferner soll in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Restlösungsmittel-Gehalt dabei unter 1 Gew.-% sinken.

[0015] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Haftklebmassen insbesondere für die Anwendung im Elektrik- und im Elektronikbereich zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere soll

die Anwesenheit von Monomeren und Fragmenten, welche zu Kurzschlüssen und dergleichen führen können, für derartig eingesetzte Haftklebmassen verringert werden.

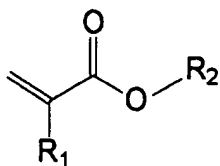
[0016] Es wurden überraschend und nicht vorhersehbar erstmalig Haftklebmassen hergestellt, bei welchen das Ausgasungsverhalten deutlich herabgesetzt ist, welche also hervorragend für den Einsatz in diesem Anwendungsbereich geeignet sind.

[0017] Überraschenderweise wurde gefunden, daß Haftklebmassen, auch auf Basis höherviskoser Polyacrylate, mit einem Anteil an restflüchtigen Bestandteilen von in Summe unter 50 µg/g, in verbesserter Weise noch unter 10 µg/g (entsprechend 10 ppm) hergestellt werden können, wenn der Herstellprozeß einen Aufkonzentrationsprozeß beinhaltet, bei welchem die Aufkonzentration unter Zugabe von Schleppmitteln durch einen entsprechenden Destillationsprozeß direkt in einem Extruder durchgeführt wird. Hierdurch lassen sich auch höherviskose Polymere aufreinigen. Vorteilhaft wird die Haftklebmasse durch schonende UV-A-Strahlung vernetzt.

[0018] Entsprechend betrifft die Erfindung im Anspruch 1 eine Haftklebmasse aus Polymeren bzw. Copolymeren, welche zumindest überwiegend auf (Meth-)Acrylsäure oder deren Derivaten basieren, und welche einen Ausgasungswert von weniger als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse, besitzt. Die Messung des Ausgasungswertes erfolgt dabei nach dem im experimentellen Teil als "tesa-Methode" bezeichneten Verfahren.

[0019] In einer ersten sehr vorteilhaften Ausführungsform ist die Haftklebmasse ein UV-vernetzbares oder ein UV-vernetztes Copolymerisat, zu deren Herstellung zumindest die folgenden Monomere eingesetzt werden:

65 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Derivate der allgemeinen Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}_2 =$ eine Alkylkette mit 2 bis 20 C-Atomen ist, und 0 bis 35 Gew.-% Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen.

[0020] Als Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen dabei bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrol und Styrolverbindungen, Vinylester, insbesondere Vinylacetat, Vinylalkohole, Vinylether, Acrylamide, mit Doppelbindungen funktionalisierte Typ-II-Photoinitiatoren eingesetzt, wobei diese Aufzählung nicht abschließend gemeint ist.

[0021] Inhalt der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse, wie sie im vorstehenden beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren wird eine durch radikalische Polymerisation erhältliche Polyacrylatlösung eingesetzt. Der Polyacrylatlösung wird nach erfolgter Polymerisation ein Schleppmittel zugesetzt und die mit dem Schleppmittel versetzte Polyacrylatlösung in einen Extruder geleitet, in welchem die Polyacrylatlösung einer Trägerdampfdestillation unterzogen wird. Durch die Aufkonzentration entsteht derart eine Polyacrylatmasse, welche aus der Schmelze weiterverarbeitet wird.

[0022] Zur Herstellung der Polyacrylatlösung, welche für die Aufkonzentration vorgesehen ist, wird eine freie oder kontrollierte radikalische Polymerisation durchgeführt. Die radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Wasser oder in Gemischen

aus organischen Lösungsmitteln, auch in Gemischen organischer Lösungsmittel mit Wasser, durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h. Das mittlere Molekulargewicht der Polymere variiert zwischen 300.000 und 2.000.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 600.000 und 1.200.000 g/mol.

[0023] Zur Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyl ethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Sehr bevorzugt wird ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Isopropanol eingesetzt, wobei der Isopropanolgehalt zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent liegt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen, wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen, eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können auch Thiole als weitere Regler zur Molekulargewichtssenkung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als weitere sogenannte Polymerisationsregler können z. B. Alkohole und Ether verwendet werden.

[0024] Die Polymerisation zur Herstellung der Polyacrylatlösung kann in Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen sind und für das Arbeiten unter N_2 -Atmosphäre und Überdruck ausgerüstet sind.

[0025] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck entfernt, wobei bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen Vakuumstufen abdestilliert wird. Das Schleppmittel dient dabei dazu, Lösungsmittel, Verunreinigungen und leichtflüchtige Komponenten auszutragen.

[0026] In einer verbesserten Variante des erfinderischen Verfahrens wird im Anschluß an die Aufkonzentration in zumindest einem weiteren Schritt eine Nachreinigung durchgeführt, indem die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse erneut mit demselben oder einem weiteren Schleppmittel versetzt wird und im Extruder eine weitere Trägerdampfdestillation durchgeführt wird, wobei bevorzugt jeweils höhere Temperaturen und niedrigere Vakuen gewählt werden als in dem vorhergehenden Destillationsschritt. Dabei wird nochmals von Lösemittel, Restmonomerresten und Verunreinigungen befreit.

[0027] Der Extruder im Aufkonzentrationsschritt ist bevorzugt ein gleich- oder gegenläufiger Doppelschneckenextruder. Die Aufkonzentration und die Nachreinigungsschritte können dabei in ein- und demselben Extruder oder in einander nachgeschalteten Extrudern durchgeführt werden. Werden mehrere Extruder eingesetzt, so ist es günstig, für die Nachreinigungsschritte ebenfalls Doppelschneckenextruder zu verwenden, wobei auch die gleich- oder gegenläufig gewählt werden können.

[0028] In einer hervorragenden Vorgehensweise läßt sich als Schleppmittel für die Destillation in dem erfinderischen Verfahren Wasserdampf einsetzen. Geeignet sind aber auch organische, dem Fachmann für die Trägerdampfdestillation geläufige Schleppmittel.

[0029] Bei der Wasserdampfdestillation dient der Wasserdampf als Träger für die aus der Haftklebmasse zu entfernenden, mehr oder weniger flüchtigen Stoffe. Selbst viele hochsiedende mit Wasser nicht oder nur wenig mischbaren Stoffe lassen sich auf diese Weise schon bei etwa 100°C destillieren, wenn man sie zusammen mit Wasser erhitzt oder während der Destillation heißen Wasserdampf hindurchlei-

tet.

[0030] Eine Variante, mit der die Wasserdampfdestillation zur Entfernung höhersiedender Komponenten betrieben werden kann, wird durch die Destillation mit überhitztem Wasserdampf (bei Temperaturen von etwa 130°C) gegeben.

[0031] Nur durch das erfinderische Verfahren, insbesondere durch eine geeignete Kombination von Aufkonzentration und Nachreinigung, läßt sich die erfinderische Haftklebmasse mit den geforderten Ausgasungswerten erhalten.

[0032] Die Polyacrylatmassen können mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln und Ozonschutzmitteln abgemischt sein, der Zeitpunkt des Zumischens für diese oder alle anderen Additive kann dabei entsprechend der Verfahrensschritte günstig gewählt werden. So werden bevorzugt Komponenten, die den Aufkonzentrationsprozeß nicht überstehen würden, im Nachhinein zugemischt.

[0033] Weiterhin können die Polyacrylatmassen mit einem oder mehreren Füllstoffen wie Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Mikrovollkugeln, Kieselsäure, Silikaten und Kreide gefüllt sein, wobei auch der Zusatz von blockierungsfreien Isocyanaten möglich ist.

[0034] Für das erfinderische Verfahren ist es günstig, einen Verfahrensschritt anzuschließen, bei dem die aufkonzentrierte und gegebenenfalls und vorteilhaft nachgereinigte Polyacrylatmasse auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, in günstiger Vorgehensweise aus der Schmelze. Es ist insbesondere für die spätere Verwendung der Polyacrylatmasse als Haftklebmasse, insbesondere als solche für Haftklebebänder, von Vorteil, die Polyacrylatmasse auf dem Trägermaterial einer Vernetzungsreaktion zu unterziehen.

[0035] Hierfür ist es günstig, die Polyacrylatlösung nach der Polymerisation oder die Polyacrylatmasse nach dem Aufkonzentrationsschritt mit Vernetzern abgemischt werden. Geeignete Vernetzersubstanzen in diesem Sinne sind bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide. Verwendet werden können hier aber auch alle weiteren, dem Fachmann geläufigen bi- oder multifunktionellen Verbindungen, die in der Lage sind, Polyacrylate zu vernetzen.

[0036] In einer Weiterentwicklung dieses Verfahrens wird die Polyacrylatmasse nach der Destillation, aber vor der Vernetzung aus der Schmelze, also als Heißschmelzmasse, ein- oder doppelseitig auf ein Trägermaterial, dies können vorteilhaft Folien (PP, BOPP, PET, PVC, Polyester etc.), Gewebe (z. B. Baumwolle, Viskose, Viskoseacetat, Zellwolle), Vliese (beispielsweise aus Viskose oder Polyester), Filze, Schäume bzw. Schaumstoffe oder Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) sein, direkt aufgetragen oder umlaminiert, wobei das Trägermaterial bevorzugt eine sehr geringe Ausgasungsmenge (geringer 3 µg/g) besitzt; als ein Beispiel sei hier das schon oben erwähnte PET genannt. Die Vernetzung der Polyacrylatmasse findet dann bevorzugt direkt auf dem Trägermaterial statt.

[0037] Die Vernetzung der Polyacrylatmassen im erfinderischen Verfahren erfolgt durch Bestrahlung mit UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von bevorzugt 250 bis 400 nm, und zwar mit der höchsten Emissionsdichte im Bereich oberhalb von 300 nm. Dabei soll Maßgabe sein, daß die Lichtleistung von Licht im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm einen Anteil von mindestens 70%, sehr bevorzugt 90% an der insgesamt eingestrahlten Lichtleistung besitzt.

[0038] Vorteilhaft wird kurzzeitig mit dem Licht handelsüblicher Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldrucklampen mit einer Leistung von beispielsweise 80 bis 400 W/cm bestrahlt. Um die Schädigung der Klebmasse zu vermeiden und keine zusätzlichen ausgasungsfähigen Komponenten zu

erzeugen, wird harte UV-Strahlung in einem Wellenlängenbereich kleiner als 250 nm herausgefiltert. Die hauptsächliche Verwendung von weicher UV-A-Strahlung führt zu einer hohen Vernetzungsausbeute unter schonenden Bedingungen.

[0039] Zusätzlich kann die zu vernetzende Polyacrylatmasse mit einer silikonisierten Folie abgedeckt werden, die den harten Wellenlängenbereich absorbiert. Durch diese Maßnahme wird gleichzeitig der Einfluß von Luftsauerstoff ausgeschlossen.

[0040] Hierbei oder als Alternative wird ein UV-Strahler eingesetzt, der mit mindestens 70%, sehr bevorzugt 90% seiner Emission in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm, bevorzugt 320 bis 400 nm, also im UV-A-Bereich, operiert. Derartige UV-Strahlungsgeräte stellen beispielsweise die "F15T8-BLB"-Lampen der Fa. Sylvana oder die "Sunlamp Performance 40W-R" der Fa. Philips dar. Der Anteil des Wellenlängenbereichs von 250 bis 320 nm wird somit minimiert. Ferner kann dotiertes Glas eingesetzt werden, um eine Strahlenbelastung der Haftklebmasse in diesem Wellenlängenbereich durch die Filterwirkung des Glases herabzusetzen.

[0041] Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit, mit der das beschichtete Trägermaterial durch den Strahlungsbereich geführt wird, anzupassen oder die Bahn bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit teilweise abzuschatten, um die thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungsdauer richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahlungsgeräte.

[0042] Weiterhin kann das derart hergestellte Haftklebeband optional kurzzeitig erhitzt werden. Der Wärmeeintrag kann durch Bestrahlung, z. B. mit UV-, IR- oder Mikrowellenbestrahlung, erfolgen. Die Bestrahlungseinrichtungen sind vorteilhaft mit einer Absaugevorrichtung gekoppelt. Die Haftklebmasse wird bevorzugt durch IR-Bestrahlung im Wellenlängenbereich um 1700 cm⁻¹ erhitzt, wobei die Temperatur der Haftklebmasse zumindest 100°C, bevorzugt 120°C oder höher betragen, dabei aber einen oberen Grenzwert von 170°C nicht überschreiten sollte.

[0043] Teil der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung einer wie zuvor beschriebenen Haftklebmasse oder einer nach einem der zuvor beschriebenen Verfahren erhältlichen Haftklebmasse für ein Klebeband, insbesondere zur Anwendung in der Elektronik-Industrie. Insbesondere beansprucht wird ein Klebeband mit einer ein- oder beidseitig auf ein Trägermaterial aufgetragenen Schicht einer Haftklebmasse, welche einen Ausgasungswert von weniger als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, bezogen auf das Gewicht der Haftklebmasse, besitzt.

[0044] Ein Klebeband, bei welchem das Trägermaterial eine sehr geringe Tendenz zur Ausgasung, bevorzugt von weniger als 5 µg/g besitzt, gemessen unter den bereits genannten Bedingungen für die Ausgasungsmessungen, ist eine besonderes vorteilhafte Weiterentwicklung des erfinderischen Klebebandes. Noch bevorzugter werden Trägermaterialien mit weniger als 3 µg/g verwendet.

[0045] Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgend dargestellten Versuchsreihen dienen, ohne sich durch die Wahl der Beispiele unnötig beschränken zu wollen.

Testmethoden

Messung des Ausgasungswertes ("tesa-Methode")

Vorbereitung der Muster

[0046] Die Klebmassen wurden auf PET-Folie im Hotmeltverfahren beschichtet. Der Masseauftrag betrug ca. 50 g/m². Nach oder vor der UV-Bestrahlung wurde eine etwa 40 cm² große Probenfläche aus dem Lappenmuster ausgeschnitten, mit Glasperlen (Durchmesser: 60 bis 80 µm) bestreut und zusammengerollt in ein 25 ml Headspace-Gläschen überführt. Die Probe wurde 1 h bei 100°C bei Normaldruck ausgeheizt und abschließend die leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Dampfraum in den GC injiziert.

Analyse

[0047] Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden über GC-MS ermittelt. Als Meßgeräte wurden verwendet:
GC: Hewlett Packard HP 5890 SERIES II
MS: Hewlett Packard HP 5989 A

[0048] Zur Messung wurde eine DB-5 Säule mit 60 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 1 µm Filmdicke eingebaut. Die Messung erfolgte mit einem Temperaturprogramm 50°C (3 min.)–15°C/min–260°C (2 min.). Als Trägergas wurde Wasserstoff (90 kPa) mit einem Strom von 1 ml/min benutzt. Das Splitverhältnis betrug 1 : 10.

[0049] Die Quantifizierung der Peaks im GC erfolgte gegen externe Standards.

Bestimmung des Gelanteils

[0050] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert als prozentuale Angabe des Gewichtsanteils des Polymers, der nicht in Toluol löslich ist, bestimmt.

Ergebnisse

[0051] Kommerziell erhältliche Haftklebebänder besitzen durchweg eine hohe Ausgasungsrate. Selbst Haftklebebänder, die thermisch vernetzt wurden, besitzen immer noch ein unbefriedigendes Ausgasungsverhalten. Im folgenden werden die für Ihr geringes Ausgasungsverhalten ausgelobten UV-AC Resins™ (BASF AG) miteinander verglichen.

Beispiel 1

[0052] UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einem Hotmelt-Coater auf einen PET-Träger mit 100 g/m² Masseauftrag beschichtet und anschließend das Ausgasungsverhalten nach obiger Methode ermittelt.

Beispiel 2

[0053] UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einem Hotmelt-Coater auf einen PET-Träger mit 100 g/m² Masseauftrag beschichtet und anschließend mit einer UV-Anlage der Fa. Eltosch (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, volle Leistung) 1 mal mit 10 m/min. bestrahlt. Anschließend wurde das Ausgasungsverhalten ermittelt.

[0054] UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde mit einem Hotmelt-Coater auf einen PET-Träger mit 100 g/m² Masseauftrag beschichtet und anschließend mit einer UV-Anlage der Fa. Eltosch (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, volle Leistung) 4 mal mit 10 m/min. bestrahlt. Anschließend wurde das Ausgasungsverhalten ermittelt.

Beispiel 4

[0055] UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde in einem 3-Hals-Kolben gefüllt und 2 h Wasserdampf hindurchgeführt. Anschließend wurde der gereinigte Hotmelt wiederum mit einem Hotmelt-Coater mit 100 g/m² Masseauftrag auf eine PET-Folie beschichtet und das Ausgasungsverhalten bestimmt.

Beispiel 5

[0056] Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Das Klebeband wurde mit einer UV-Anlage der Fa. Eltosch (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, volle Leistung) 1 mal mit 10 m/min. bestrahlt. Anschließend wurde das Ausgasungsverhalten ermittelt.

Beispiel 6

[0057] UV-AC Resin 203™ (BASF AG) wurde zusammen mit Wasserdampf in einen Werner und Pfleiderer ZSK 30 Doppelschneckenauflaufkonzentrationsextruder mit einer Aufkonzentrations Temperatur von 70°C eingeführt. Über drei unterschiedlichen Vakuumstufen wurde das Wasser/Verunreinigungsgemisch abgezogen. Anschließend wurde der gereinigte Hotmelt wiederum mit einem Hotmelt-Coater mit 100 g/m² Masseauftrag auf eine PET-Folie beschichtet und das Ausgasungsverhalten bestimmt.

Beispiel 7

[0058] Eine entsprechend Beispiel 6 hergestellte Haftklebmasse wurde über eine Bügel-Düse der Fa. EDI auf einen PET-Träger mit einem Masseauftrag von 100 g/m² beschichtet. Eine Probe wurde anschließend mit 4 Philips Sunlamps Performance 40W-R für 2 Minuten bestrahlt.

Resultate

[0059] Die Ergebnisse der Ausgasungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

Beispiel	Flüchtige Anteile [µg/g]	Gelwert
1	150	0
2	210	20
3	400	66
4	5	0
5	61	17
6	3	0
7	9	60

[0060] Die Ergebnisse zeigen, daß die für geringes Ausgasungsverhalten ausgelobten UV-AC Resins™ noch sehr große Mengen an leichtflüchtigen Anteilen enthalten. Verwendet man den UV-AC-Resin 203™ zur Hotmelt-Beschichtung und vernetzt mit konventionellem UV-Licht nach, so besitzt das gesamte Haftklebeband noch flüchtige Bestandteile zwischen 210 und 400 µg/g Klebmasse. Als flüchtige Bestandteile wurden folgende Verbindungen detektiert:

Aceton, 2-Methyl-pentan, 3-Methyl-pentan, Hexan, Ethylacetat, 2-Methyl-1-propanol, 1-Butanol, 2,4-Dimethyl-pentan, Cyclohexan, 3-Methylhexan, 1,2-Dimethylcyclopentan, Heptan, Methylcyclohexan, Toluol, 3-Methylheptan, Ethylbenzol, p-Xylol, 2-Propansäurebutylester, 1,3-Dimethylbenzol, Benzol, Ameisensäurebutylester, Butanal und Isobuten.

[0061] Die gemessenen Mengen sind eindeutig zu groß für Anwendungen in der elektrischen oder elektronischen Industrie. Dagegen zeigt der zusätzlich gereinigte UV-AC-Resin™ mit Wasserdampf ein bedeutend geringeres Ausgasungsverhalten. Auch optisch verliert die Haftklebmasse ihre gelbe Eigenfärbung und ist wasserklar und transparent. [0062] Zum Erreichen eines Haftklebebandes mit geringem Ausgasungsverhalten muß schonend vernetzt werden. Hierfür wird bevorzugt mit einem UV-A-Strahler UV-ernetzt. Wird dies nicht getan (Beispiel 5), so wird durch die harte UV-C-Strahlung die Acrylathaftklebmasse geschädigt und es entstehen Fragmente, wie z. B. n-Butanol und n-Butanal (Beispiel 5).

[0063] Zur Erreichung eines Haftklebebandes mit einem Ausgasungsverhalten geringer 10 µg/g muß neben der Wasserdampfdestillation zur Aufreinigung des Basis-Hotmelts selektiv mit UV-A-Licht bestrahlt und vernetzt werden (Beispiel 6).

[0064] Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, daß eine Haftklebmasse zur Verfügung gestellt wird, deren sehr geringes Ausgasungsverhalten auch nach einem Vernetzungsprozeß nicht signifikant ansteigt und welches daher erhebliche Vorteile für die Anwendung bietet. Das Ausgasungsverhalten bei nach herkömmlichen Verfahren aufkonzentrierten Haftklebmassen nimmt bei der Vernetzung durch Bestrahlung mit den üblichen, nicht gefilterten Quecksilberlampen erheblich wieder zu, wie auch die Beispiele 4 und 5 zeigen. Dabei wird der tolerierbare Grenzwert wieder überschritten. Das erfinderische Verfahren gibt nun das erste Mal die Möglichkeit, entsprechende niedrigausgasende vernetzte Haftklebmassen anzubieten. Durch die Trägergasdestillation im Extruder lassen sich dabei auch Polyacrylatlösungen aufkonzentrieren, welche zu höher viskosen Polyacrylatmassen

führen. Ein Verfahren, welches einen Umpumpprozeß beinhaltet, führt nicht zu diesen Ergebnissen.

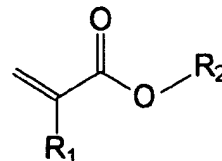
[0065] Durch die vorteilhaft gewählten Monomierzusammensetzungen ist die Beanspruchung der Polyacrylatmassen im Extruder gering. Werden beispielsweise Polymere mit Molekulargewichten von etwa 1 Million ($M_w \approx 1.000.000 \text{ g/mol}$) eingesetzt, so beträgt der Molekulargewichtsabbau im Extruder dabei nur bis zu 5%.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse aus Polymeren bzw. Copolymeren, welche zumindest überwiegend auf (Meth-)Acrylsäure und/oder deren Derivaten basieren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Haftklebmasse einen Ausgasungswert von nicht mehr als 50 µg/g in Summe, bevorzugt von weniger als 10 µg/g, besitzt, wenn man die Haftklebmasse nach der tesa-Methode vermisst.

2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Polymere bzw. Copolymere zumindest folgende Monomere eingesetzt werden:

(a) 65 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Derivate der allgemeinen Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}_2 =$ eine Alkylkette mit 2 bis 20 C-Atomen ist,

(b) 0 bis 35 Gew.-% Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen.

3. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem eine durch radikalische Polymerisation erhältliche Polyacrylatlösung eingesetzt wird, gekennzeichnet durch eine Aufkonzentration, bei welcher der Polyacrylatlösung nach erfolgter Polymerisation ein Schleppmittel zugesetzt wird, die mit dem Schleppmittel versetzte Polyacrylatlösung in einen Extruder geleitet wird, in welchem die Polyacrylatlösung einer Trägerdampfdestillation unterzogen wird, derart durch die Aufkonzentration eine Polyacrylatmasse entsteht, welche aus der Schmelze weiterverarbeitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Aufkonzentration in zumindest einem weiteren Schritt eine Nachreinigung durchgeführt wird, indem die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse erneut mit demselben oder einem weiteren Schleppmittel versetzt wird und im Extruder eine weitere Trägerdampfdestillation durchgeführt wird, wobei bevorzugt jeweils höhere Temperaturen und niedrigere Vakuen gewählt werden als in dem vorhergehenden Destillationsschritt.

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest der Extruder im Aufkonzentrationsschritt ein gleich- oder gegenläufiger Doppelschneckenextruder ist.

6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Schleppmittel Wasserdampf verwendet wird.

7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß

die aufkonzentrierte Polyacrylatmasse auf ein Trägermaterial aufgetragen wird und die Polyacrylatmasse auf dem Trägermaterial einer Vernetzungsreaktion unterzogen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vernetzung UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 400 nm verwendet wird, mit der Maßgabe, daß die Lichtleistung von Licht im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 400 nm einen Anteil von mindestens 70%, sehr bevorzugt 90% an der insgesamt eingestrahlten Lichtleistung besitzt.

9. Klebeband, insbesondere für die Verwendung in der Elektronikindustrie, mit einer ein- oder beidseitig auf ein Trägermaterial aufgetragenen Schicht einer Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2.

10. Klebeband nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch ein Trägermaterial mit einer sehr geringen Tendenz zur Ausgasung, bevorzugt von weniger als 5 µg/g.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.